

## Десятый класс

### Решение задачи 10-1 (автор: Дроздов А.А.)

1. Хлорная известь – это  $\text{CaOCl}_2$ , значит  $X$  – Ca, а  $X_1$  –  $\text{CaCl}_2$ .

Соль металла  $Y$  окрашивает пламя в желтый цвет, значит  $Y$  – это натрий.

Жёлтые соли серебра – это фосфат и иодид, однако при смешении  $Y_1$  с солью кальция выпадает осадок, значит  $Y_1$  – это фосфат натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Об этом также свидетельствует щелочная среда раствора (окраска индикатора).

Вычислим количество вещества  $\text{CaCl}_2$ , добавленного для получения  $Z$ :

$$v(\text{CaCl}_2) = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega}{M \cdot 100\%} = \frac{12,1 \cdot 1,396 \cdot 0,4}{40,078 + 35,453 \cdot 2} = 0,06088 \text{ моль}$$

Вычислим количество вещества  $\text{AgCl}$ , выпавшего из фильтрата:

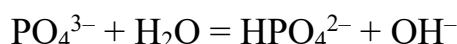
$$v(\text{AgCl}) = \frac{m}{M} = \frac{17,45}{107,87 + 35,453} = 0,12175 \text{ моль}$$

Таким образом, хлорид-ионы остались в растворе, значит, в осадке  $Z$  хлорид-ионов нет.

Найдем молярную массу  $Z$  в расчете на один Ca:

$$40,08/0,3803=105,275 \text{ г/моль}$$

Фосфат натрия гидролизуетея в водном растворе:



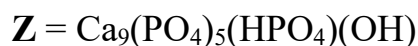
Запишем формулу  $Z$ , состоящую из катиона кальция и анионов фосфата, гидрофосфата и гидроксида:  $\text{Ca}_k(\text{PO}_4)_l(\text{HPO}_4)_m(\text{OH})_n$ , и составим уравнения, используя молярную массу и принцип электронейтральности:

$$\begin{cases} 40,078 \cdot k + 94,97 \cdot l + 95,978 \cdot m + 17,007 \cdot n = 105,275 \cdot k \\ 2 \cdot k = 3 \cdot l + 2 \cdot m + n \end{cases}$$

$$\begin{cases} l = 10,255 \cdot m - 5,2315 \cdot n \\ k = 16,382 \cdot m - 7,3473 \cdot n \end{cases}$$

| $k$  | $l$  | $m$ | $n$ |
|------|------|-----|-----|
| 9,0  | 5,0  | 1,0 | 1,0 |
| 25,4 | 15,3 | 2,0 | 1,0 |
| 18,1 | 10,0 | 2,0 | 2,0 |
| 41,8 | 25,5 | 3,0 | 1,0 |
| 10,7 | 4,8  | 2,0 | 3,0 |

Лучший вариант  $k = 9$ ,  $l = 5$ ,  $m = 1$ ,  $n = 1$ , что соответствует



Данный вариант решения очень чувствителен к точности вычисления.

Рассмотрим альтернативный способ:

Если состав  $\text{Ca}_k(\text{PO}_4)_l(\text{HPO}_4)_m(\text{OH})_n$ , то при его разложении потеря массы будет связана с удалением воды, молярная масса которой равна 18,015, значит молярная масса в расчёте на одну молекулу воды:

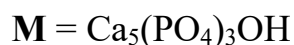
$$18,015 / 0,019 = 948,16 \text{ г/моль}$$

Откуда получаем оценку для  $k = 948,16 / 105,275 = 9$ . Для большего числа молекул воды  $k$  увеличивается в  $h$  раз, где  $h$  – число молекул воды. Если при разложении выделяется одна молекула воды, то  $m + n = 2$ . Суммарный заряд катионов кратен 3, следовательно,  $m = n$  и для одной молекулы воды  $m = n = h$ . Тогда уравнение электронейтральности можно переписать:

$$6 \cdot h = l + h$$

Для  $h = 1$  получаем ответ  $\mathbf{Z} = \text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$ .

Основу кости составляют коллагеновые волокна, окруженные кристаллами гидроксиапатита:

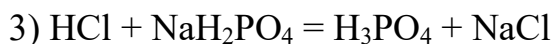
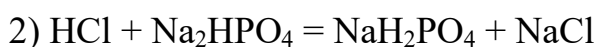
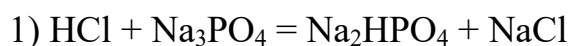


Соединение  $\mathbf{Y}_1$  не может быть гидрофосфатом натрия, т.к. хорошо известно, что при смешении концентрированного раствора хлорида кальция с гидрофосфатом натрия образуется брусит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, наличие в составе осадка  $\mathbf{Z}$  трёх анионов  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  с преобладанием  $\text{PO}_4^{3-}$ , однозначно свидетельствует в пользу  $\mathbf{Y}_1 = \text{Na}_3\text{PO}_4$ .

## 2. Уравнения реакций:

- 1)  $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2$  электролиз без диафрагмы.
- 2)  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{NaNO}_3$   
или  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{HNO}_3 = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaNO}_3$
- 3)  $3\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$
- 4)  $9\text{CaCl}_2 + 6\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH}) + 18\text{NaCl}$
- 5)  $5\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH}) + 6\text{Na}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 9\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 9\text{Na}_2\text{HPO}_4$
- 6)  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH}) = 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$

3. При добавлении фосфата натрия к раствору соляной кислоты последовательно протекают следующие реакции:



$$v(\text{HCl}) = 90 \cdot 0,06 / 36,5 = 0,148 \text{ моль}$$

$$v(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 10 / 164 = 0,061 \text{ моль}$$

Как видно из сравнения количества вещества реагентов, первая и вторая реакции протекают полностью, на это будет израсходовано 0,122 моль соляной кислоты. Останется 0,026 моль, значит, в ходе третьей реакции образуется 0,026 моль  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и будет израсходовано столько же  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , т.е. его количество составит  $0,061 - 0,026 = 0,035$  моль. Количество моль хлорида натрия будет равно количеству вещества  $\text{HCl}$ .

В ходе реакций газы и осадки не выделяются, значит, в конечном растворе  $m(\text{раствора}) = 90 + 10 = 100 \text{ г}$

$$m(\text{NaCl}) = 0,148 \cdot 58,5 = 8,66 \text{ г}$$

$$\omega\%(\text{NaCl}) = 8,66\%$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,026 \cdot 98 = 2,55 \text{ г}$$

$$\omega\%(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,55\%$$

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,035 \cdot 120 = 4,20 \text{ г}$$

$$\omega\%(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 4,20\%$$

**Система оценивания:**

|          |  |                  |
|----------|--|------------------|
| <b>1</b> | Металлы <b>X</b> и <b>Y</b> по 1 баллу<br>Вещества <b>X<sub>1</sub></b> и <b>Y<sub>1</sub></b> по 2 балла<br>Вещество <b>Z</b> – 3 балла<br>Вещество <b>M</b> – 1 балл | <b>10 баллов</b> |
| <b>2</b> | Уравнения реакций <b>1 – 6</b> по 1 баллу<br><i>Если в р-ции <b>3</b> в качестве продукта <math>\text{HNO}_3</math>, то 0 баллов</i>                                   | <b>6 баллов</b>  |
| <b>3</b> | Определение массы раствора – 1 балл<br>Расчёт долей $\text{NaCl}$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ по 1 баллу                                     | <b>4 балла</b>   |
|          | <b>ИТОГО:</b>  | <b>20 баллов</b> |

**Решение задачи 10-2 (автор: Ястребова Е.О.)**

1. Предположим, что примесь **B** содержит помимо **X** магний, т.к. он был взят в избытке, тогда  $M_X = \frac{0,4708}{1 - 0,4708} M_{\text{Mg}} \cdot n = 21,62 \cdot n$ , где  $n$  – это мольное

отношение Mg и X. При  $n = 0,5$  Б – бор, а В –  $MgB_2$ .

При растворении бора в азотной кислоте образуется борная кислота, растворимая в воде при нагревании, при упаривании раствора и охлаждении она кристаллизуется из раствора. При прокаливании борной кислоты (Ж) на воздухе образуется оксид бора (А). Нагревание оксидов в токе хлора в присутствии угля – это способ получения хлоридов, Д – это хлорид бора  $BCl_3$ .

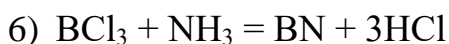
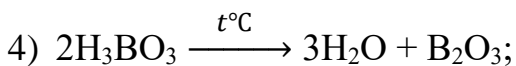
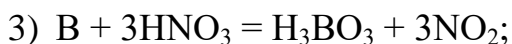
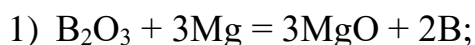
Соединения Г содержит только атомы бора и бария. Из приведённой кристаллической структуры можно рассчитать их соотношение. Восемь атомов в вершинах куба принадлежат одной ячейке на  $\frac{1}{8}$ , шесть атомов внутри ячейки полностью принадлежат ей. Ожидать связи Ва – Ва не приходится, поэтому 6 атомов в центре ячейки – это атомы бора. Тогда соотношение атомов:

$$N(\text{Ba}):N(\text{B}) = 8 \cdot \frac{1}{8}:6 = 1:6$$

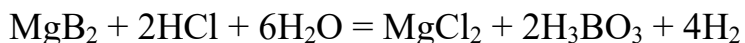
следовательно, вещество Г –  $BaB_6$ .

При взаимодействии хлорида бора и аммиака в мольном отношении 1:1, раз реагенты входят с одинаковыми коэффициентами, образуется нитрид бора (Е), причём в его слоистой модификации. Нитрид бора изоэлектронен углероду, поэтому он также образует несколько аллотропных модификаций. В частности, слоистую модификацию называют «*белый графит*».

## 2. Уравнения реакций:



3. Для очистки бора от примеси боридов можно растворить его в кислоте:



В отличие от карбидов при гидролизе боридов основным продуктом будет водород, т.к. гидриды бора легко гидролизуются.

4. Нитрид бора имеет не только сходное с графитом строение, но и похожие свойства: *мягкий, тугоплавкий, инертный, анизотропный проводник.*

**Система оценивания:**

|               |   |                  |
|---------------|---|------------------|
| 1.            | Элемент <b>X</b> – 1 балл<br>Вещества <b>A – Ж</b> по 1 баллу<br>Подтверждение состава <b>B</b> – 1 балл<br>Верное название – 1 балл  | <b>10 баллов</b> |
| 2.            | Уравнения реакций по 1 баллу  | <b>6 баллов</b>  |
| 3.            | Идея растворить борид в кислоте неокислителе – 1 балл<br>Уравнение реакции – 1 балл   | <b>2 балла</b>   |
| 4.            | Каждый верный ответ – 0.5 балла.<br><i>Если кроме верных в качестве ответов приведены также противоположные свойства, то 0 баллов</i> | <b>2 балла</b>   |
| <b>ИТОГО:</b> |   | <b>20 баллов</b> |

**Решение задачи 10-3 (автор: Болматенков Д.Н.)**

1. Из таблицы видно, что желтоватая окраска появляется только у смеси, содержащей соединение **A**. Следовательно, **A** имеет желтоватую окраску, остальные соединения бесцветны.

2. Плотность газовой смеси выражается по уравнению идеального газа через давление, температуру и среднюю молярную массу смеси:

$$\rho = \frac{pM_{\text{ср.}}}{RT}$$

Поэтому равенство плотностей газовых смесей эквивалентно равенству их средних молярных масс, то есть:  $M_{\text{ср. I}} = M_{\text{ср. II}} = M_{\text{ср. III}}$ .

Для идеальных газовых смесей мольная доля компонента совпадает с его объёмной долей, поэтому далее в решении будет использоваться понятие «мольная доля».

Выразим молярную массу смеси **I** через мольные доли компонентов:

$$M_{\text{ср. I}} = \chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B$$

Выразим массовые доли компонентов в произвольном количестве смеси (для удобства – 1 моль):

$$\omega_{AI} = \frac{\chi_{AI}M_A}{\chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B}$$

Из данного выражения можно найти связь между молярными массами компонентов, поскольку массовые и мольные доли **A** известны:

$$\chi_{AI}M_A = \omega_{AI}(\chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B)$$

$$\chi_{AI}M_A = \omega_{AI}\chi_{AI}M_A + \omega_{AI}(1 - \chi_{AI})M_B$$

$$\chi_{AI}M_A(1 - \omega_{AI}) = \omega_{AI}(1 - \chi_{AI})M_B$$

$$M_A = \frac{\omega_{AI}(1 - \chi_{AI})}{\chi_{AI}(1 - \omega_{AI})}M_B = 0,8591M_B$$

Аналогично поступим в случае смеси **III**:

$$M_C = \frac{\omega_{CIII}(1 - \chi_{CIII})}{\chi_{CIII}(1 - \omega_{CIII})}M_B = 0,6342M_D$$

Для установления связи между молярными массами **B** и **D** обратимся к равенству молярных масс смесей:  $M_{\text{ср. I}} = M_{\text{ср. III}}$

$$\chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B = \chi_{CIII}M_C + (1 - \chi_{CIII})M_D$$

$$0,3 \cdot 0,8591M_B + 0,7M_B = 0,9474 \cdot 0,6342M_D + 0,0526M_D$$

$$0,9577M_B = 0,6534M_D \quad M_B = 0,6823M_D$$

Таким образом, связь между молярными массами компонентов следующая:

$$M_A = 0,8591M_B = 0,9243M_C = 0,5862M_D$$

Молярные массы соединений возрастают в ряду  $M_A < M_C < M_B < M_D$ .

**3.** Теперь вычислим мольные доли компонентов смеси **II**. Средняя молярная масса смеси равна средней молярной массе первой смеси:

$$M_{\text{ср. II}} = M_{\text{ср. I}} = \chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B = 0,9577M_B$$

Следовательно, необходимо подобрать смесь **B** и **C** с молярной массой, равной  $0,9577M_B$ .

$$\chi_{BII}M_B + (1 - \chi_{BII})M_C = 0,9577M_B$$

С учётом того, что  $M_C = 0,9295M_B$ , имеем:

$$\chi_{BII}M_B + (1 - \chi_{BII})0,9295M_B = 0,9577M_B$$

Сокращаем уравнение на  $M_B$  и решаем относительно  $\chi$ :

$$\chi_{BII} + 0,9295 - 0,9295\chi_{BII} = 0,9577$$

$$0,0705\chi_{BII} = 0,0282 \quad \chi_{BII} = 0,4$$

Выражение для массовой доли первого компонента было получено ранее:

$$\omega_{B II} = \frac{\chi_{B II} M_B}{\chi_{B II} M_B + (1 - \chi_{B II}) M_C} = \frac{0,4 M_B}{0,9577 M_B} = 0,4177$$

Таким образом, пропущенные значения в таблице это 41,77% для массовой доли и 40% для мольной.

4. Описанные свойства указывают на сильную окислительную способность соединений. Такие свойства могут быть обусловлены присутствием в молекулах атомов фтора, кислорода, хлора. Указание на реакции гидролиза позволяет отсечь кислород. Проверим молекулы галогенидов. Если молекулы **A-C** четырёхатомные, то их формулы будут  $X Y_3$ ,  $X_2 Y_2$  и  $X_3 Y$  (не соответственно). Молярная масса соединений будет равна  $X + 3Y$ ,  $2(X+Y)$  и  $3X + Y$  (здесь  $X$  и  $Y$  – атомные массы элементов). Используем соотношение молярных масс, полученное выше, и составим уравнение.

Если  $X < Y$ , то **B** будет соответствовать  $X Y_3$ , **C** –  $X_2 Y_2$ , а **A** –  $X_3 Y$ . Тогда:

$$3X + Y = 0,8591(X + 3Y)$$

$$2,1409X = 1,5773Y \quad X = 0,7367Y$$

Второе уравнение [ $3X + Y = 0,9243(2X + 2Y)$ ] даёт аналогичный результат.

Предположим, что  $X$  – хлор (35,5) или фтор (19). Для  $Y$  получаем 48 (Ti) и 25,8. Очевидно, оба решения не подходят. Если предположить, что  $Y$  – галоген, имеем  $X = 26,15$  для хлора и  $X = 14$  для фтора. Второе значение соответствует азоту и даёт соединения: **A** –  $N_3 F$ , **B** –  $N F_3$ , **C** –  $N_2 F_2$ . Молярная масса **D**, найденная с учётом ранее составленных уравнений, составит 104 г/моль, что может соответствовать только  $N_2 F_4$ .

#### 5. Уравнения реакций:

- 1)  $2N_3 F = N_2 F_2 + 2N_2$
- 2)  $3N_2 F_4 = 4NF_3 + N_2$
- 3)  $6NF_3 + 2Fe = 3N_2 F_4 + 2FeF_3$
- 4)  $2NF_3 + 3H_2 = 6HF + N_2$
- 5)  $N_2 F_2 + H_2 = 2HF + N_2$
- 6)  $2N_3 F + H_2 = 2HF + 3N_2$
- 7)  $N_2 F_4 + 2H_2 = 4HF + N_2$



**Система оценивания:**

|               |  |                  |
|---------------|--|------------------|
| 1.            | Окраска соединений – 1 балл  | 1 балл           |
| 2.            | Ряд возрастания молярных масс газов – 4 балла<br>(наличие уравнения связи массовой и мольной долей без правильного ответа – 2 балла)         | 4 балла          |
| 3.            | За каждое значение – по 2 балла  | 4 балла          |
| 4.            | Формулы соединений <b>A-D</b> – по 1 баллу.<br>Если ответа нет, но высказана идея о наличии фтора, кислорода или хлора в молекулах – 1 балл. | 4 балла          |
| 5.            | Уравнения реакций <b>1-7</b> по 1 баллу<br>порядок реакций <b>4-7</b> могут отличаться от приведенного                                       | 7 баллов         |
| <b>ИТОГО:</b> |  | <b>20 баллов</b> |

**Решение задачи 10-4 (автор: Трофимов И.А.)**

1. Вначале рассчитаем состав вещества **B**.

$$M_r(\mathbf{B}) = \frac{16 \times n \text{ г/моль}}{0.3636} = 44n \text{ г/моль},$$

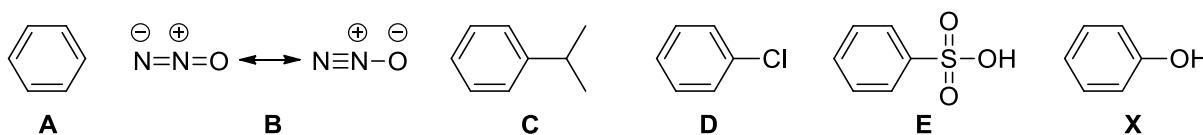
где  $n$  – количество атомов кислорода в молекуле **B**. Среди бинарных веществ это соответствует соединениям с простейшей формулой  $\text{SiO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{O}$ ,  $\text{FeO}_2$ ,  $\text{KrO}_3$ ,  $\text{C}_7\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}_4$ ,  $\text{CeO}_5$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_5$  (не все из них в действительности существуют). По данным таблицы видно, что **B** представляет собой газ при н. у., что верно только для  $\text{N}_2\text{O}$ . Значит,  $\mathbf{B} = \text{N}_2\text{O}$ .

Судя по описанию, жидкость **A** достаточно инертна, практически нерастворима в воде, сгорает с образованием большого количества сажи, а её молекулы имеют дипольный момент, равный нулю. Раз образуется большое количество сажи, можно точно сказать, что одним из двух элементов, составляющих данное вещество, является углерод. Вторым элементом, вероятно, является водород, так как **A** своей инертностью напоминает ароматический углеводород или симметричный алкан (судя по температурам плавления\кипения и значению дипольного момента).

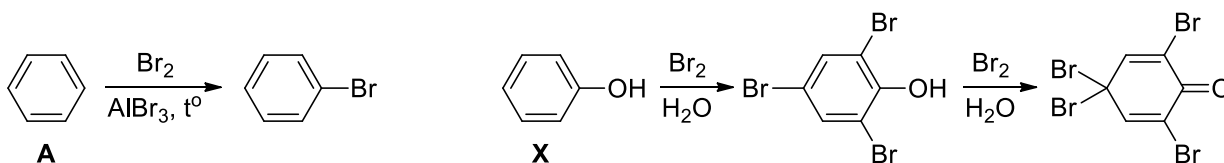
Теперь установим соединение **D**. В расчёте на один атом хлора  $M_r(\mathbf{D}) = \frac{35,5 \text{ г/моль}}{0,3156} = 112,5 \text{ г/моль}$ . При вычитании из этой величины атомной массы хлора получается 77 г/моль. Данная масса, учитывая предположение о содержании углерода, соответствует остатку  $\text{C}_6\text{H}_5$ , то есть фенильной группе.

Значит, **D** – хлорбензол. При реакции **D** со щёлочью, видимо, будет образовываться термически устойчивый NaCl, а остаток можно написать, как C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH; значит, **X** – это фенол, а **A** – бензол. Так как при окислении **C** образуются фенол и ацетон, можно сделать предположение, что в молекуле **C** содержится изопропильный фрагмент. Тогда **C** – изопропилбензол, также называемый кумолом.

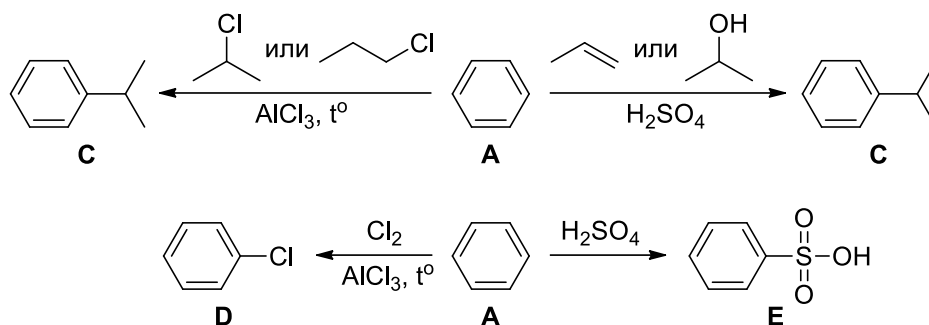
Так как **E** – серосодержащая одноосновная кислота, из соли которой получают фенол, можно сразу же предположить, что это бензолсульфокислота C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>H. Действительно,  $M_r(\mathbf{E}) = \frac{32 \text{ г/моль}}{0,2025} = 158 \text{ г/моль}$ , что соответствует предполагаемому веществу.



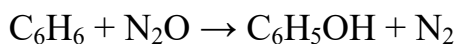
2. При бромировании бензола образуется бромбензол. В качестве катализатора в этой реакции необходимо использовать кислоты Льюиса, например, AlBr<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub> или BF<sub>3</sub>. При бромировании фенола (можно использовать бромную воду без всякого катализатора) образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола, который в избытке брома желтеет, превращаясь в хиноидное соединение. Ниже приведены схемы описанных превращений:



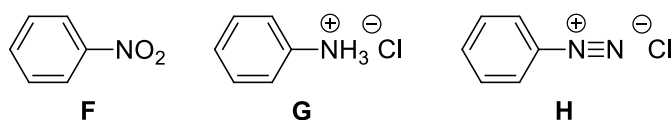
3. Для получения кумола **C** нужно использовать алкилирование бензола изопропилхлоридом или *n*-пропилхлоридом в присутствии катализатора AlCl<sub>3</sub> (по Фриделю-Крафтсу). Также можно алкилировать бензол пропиленом или изопропанолом в присутствии кислотных катализаторов (например, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Хлорбензол **D** можно получить хлорированием бензола в присутствии кислоты Льюиса, например, AlCl<sub>3</sub>. Бензолсульфокислоту **E** получают сульфированием бензола олеумом или концентрированной серной кислотой.



4. Уравнение требуемой реакции:



5. В результате нитрования бензола **A** образуется нитробензол – вещество **F**. Подвергая нитробензол восстановлению оловом в кислой среде, получают хлорид анилина **G**. Действием на полученную соль азотистой кислоты (получаемой при растворении нитритов в кислотах) при нагревании получают фенол **X**, а при охлаждении – хлорид фенилдиазония **H**, который промежуточно образуется в ходе получения фенола.

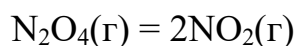


**Система оценивания:**

|                         |   |                 |
|-------------------------|---|-----------------|
| 1.                      | Структурные формулы веществ <b>A – E</b> и <b>X</b> – по 1.5 балла  | <b>9 баллов</b> |
| 2.                      | Катализатор бромирования бензола – 1 балл<br>Структурные формулы трёх продуктов бромирования – по 1 баллу | <b>4 балла</b>  |
| 3.                      | Схемы получения <b>C – E</b> из <b>A</b> – по 1 баллу   | <b>3 балла</b>  |
| 4.                      | Уравнение реакции – 1 балл  | <b>1 балл</b>   |
| 5.                      | Структурные формулы <b>F – H</b> – по 1 баллу   | <b>3 балла</b>  |
| <b>ИТОГО: 20 баллов</b> |   |                 |

**Решение задачи 10-5 (авторы: Каргов С.И.)**

1.



|                           |                                 |                              |                          |
|---------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Исходное количество:      | 1                               | 0                            |                          |
| Равновесное количество:   | $1 - \alpha$                    | $2\alpha$                    | Всего моль: $1 + \alpha$ |
| Равновесная мольная доля: | $\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$ | $\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$ |                          |

Равновесное давление:  $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P$      $\frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot P$      $P$  – общее давление.

$$K_P = \frac{P^2(\text{NO}_2)}{P(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}.$$

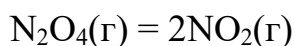
Отсюда

$$\alpha = \left( \frac{K_P}{K_P + 4P} \right)^{0.5}.$$

Константа равновесия не зависит от давления, поэтому не изменится. Степень диссоциации при увеличении давления уменьшится в соответствии с принципом Ле Шателье (т. к. количество газов слева меньше, чем справа).

Разрыв связи в молекуле  $\text{N}_2\text{O}_4$  – эндотермическая реакция, поэтому константа равновесия и степень диссоциации при увеличении температуры увеличатся в соответствии с принципом Ле Шателье.

2.



Исходное количество:             $n$             0

Равновесное количество:  $n(1-\alpha)$      $2n\alpha$             Всего моль:  $n(1+\alpha)$

Равновесная мольная доля:  $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$              $\frac{2\alpha}{1+\alpha}$

Равновесное давление:  $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P$      $\frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot P$              $P$  – общее давление.

$$n = 4,6 / 92 = 0,05 \text{ моль.}$$

$$K_P = \frac{P^2(\text{NO}_2)}{P(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha)(1+\alpha)}.$$

Общее давление  $P = \frac{n(1+\alpha)RT}{V}$ . Тогда

$$K_P = \frac{4\alpha^2 nRT}{(1-\alpha)V}$$

Подставляем величины в системе СИ (1 бар =  $10^5$  Па, 5 л = 0,005 м<sup>3</sup>):

$$0.142 \cdot 100000 = \frac{4 \cdot \alpha^2 \cdot 0.05 \cdot 8.31 \cdot 298}{(1-\alpha) \cdot 0.005},$$

откуда  $\alpha = 0,314$ .

Примечание: можно не переводить л в м<sup>3</sup>, если давление подставить в кПа  
(1 бар = 100 кПа):

$$0.142 \cdot 100 = \frac{4 \cdot \alpha^2 \cdot 0.05 \cdot 8.31 \cdot 298}{(1 - \alpha) \cdot 5}$$

Общее давление:

$$P = \frac{n(1 + \alpha)RT}{V} = \frac{0.05 \cdot (1 + 0.314) \cdot 8.31 \cdot 298}{5} \approx 32,5 \text{ кПа} = 0,325 \text{ бар}$$

Мольные доли газов:

$$x(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = 0,523, \quad x(\text{NO}_2) = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} = 0,477.$$

Парциальные давления газов:

$$P(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,523 \cdot P = 0,170 \text{ бар}, \quad P(\text{NO}_2) = 0,477 \cdot P = 0,155 \text{ бар}.$$

Средняя молярная масса смеси:

$$M = 0,523 \cdot 92 + 0,477 \cdot 46 = 70,0 \text{ г/моль}.$$

Плотность смеси:  $\rho = 4,6 \text{ г} / 5 \text{ л} = 0,92 \text{ г/л}.$

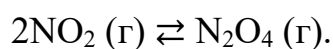
3. Давление  $\text{N}_2\text{O}_3$  (г) в отсутствие диссоциации было бы равно:

$$P_0 = \frac{mRT}{MV} = \frac{15.7 \cdot 8.31 \cdot 306}{76 \cdot 1.25} = 420 \text{ кПа} = 4,2 \text{ бар}.$$

Парциальные давления газов после установления равновесия:



$$4,2 - x \quad x \quad x - y$$



$$x - y \quad 0,5y$$

По условию  $P(\text{NO}) = 3,5 \text{ бар}.$

Константа равновесия первой реакции

$$K_{P1} = \frac{P(\text{NO}) \cdot P(\text{NO}_2)}{P(\text{N}_2\text{O}_3)} = \frac{x \cdot (x - y)}{4,2 - x}$$

$$3,0 = \frac{x \cdot (x - y)}{4,2 - x} = \frac{3,5 \cdot (3,5 - y)}{4,2 - 3,5},$$

откуда  $y = 2,9 \text{ бар}.$

Равновесные давления газов:

$$P(\text{N}_2\text{O}_3) = 4,2 - x = 0,7 \text{ бар},$$

$$P(\text{NO}_2) = x - y = 0,6 \text{ бар},$$

$$P(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,5y = 1,45 \text{ бар}.$$

Общее давление газов:

$$P(\text{общ}) = P(\text{N}_2\text{O}_3) + P(\text{NO}) + P(\text{NO}_2) + P(\text{N}_2\text{O}_4) = 6,25 \text{ бар}.$$

Константа равновесия второй реакции:

$$K_{P2} = \frac{P(\text{N}_2\text{O}_4)}{P^2(\text{NO}_2)} = \frac{1.45}{0.6^2} = 4.0.$$

**Система оценивания:**

|   |   |                  |
|---|---|------------------|
| 1 | За правильное выражение $\alpha$  | 4 балла          |
|   | Зависимость $K_p$ и $\alpha$ от $P$ : за правильный ответ с объяснением $2 \cdot 0.5 = 1$ балл, без объяснения 0 баллов | 1 балл           |
|   | Зависимость $K_p$ и $\alpha$ от $T$ : за правильный ответ с объяснением $2 \cdot 0.5 = 1$ балл, без объяснения 0 баллов | 1 балл           |
|   | <b>Всего за п. 1</b>  | <b>6 баллов</b>  |
| 2 | За правильный расчёт $\alpha$   | 3 балла          |
|   | За правильный расчёт общего давления  | 1 балл           |
|   | За правильный расчёт парциальных давлений 1 + 1 балл  | 2 балла          |
|   | За правильный расчёт средней молярной массы   | 1 балл           |
|   | За правильный расчёт плотности смеси  | 1 балл           |
|   | <b>Всего за п. 2</b>  | <b>8 баллов</b>  |
| 3 | За правильный расчёт парциальных давлений трёх газов по 1 баллу   | 3 балла          |
|   | За правильный расчёт общего давления  | 1 балл           |
|   | За правильный расчёт константы равновесия   | 2 балла          |
|   | <b>Всего за п. 3</b>  | <b>6 баллов</b>  |
|   | <b>Итого:</b>   | <b>20 баллов</b> |